

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-289274

(P2002-289274A)

(43) 公開日 平成14年10月4日 (2002.10.4)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

ターミナル\* (参考)

H 0 1 M 14/00

H 0 1 M 14/00

P 5 F 0 5 1

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2001-89684 (P2001-89684)

(22) 出願日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(71) 出願人 000000011

アイシン精機株式会社

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地

(72) 発明者 竹田 康彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外3名)

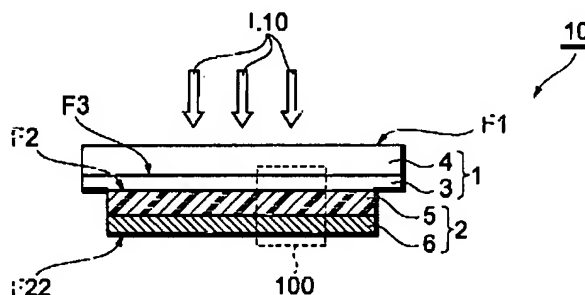
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電極及びこれを備えた色素増感型太陽電池

(57) 【要約】

【課題】 優れた入射光利用率を有する光電極及び優れたエネルギー変換効率を有する色素増感型太陽電池の提供。

【解決手段】 受光面F2を有する半導体電極2と、当該半導体電極の受光面上に隣接して配置された透明電極1とを有する光電極10であって、半導体電極は、受光面から入射する光を散乱させる棒状及び／又は板状の金属酸化物粒子を含む光散乱層6を有している。そして、棒状の金属酸化物粒子は、直径が40～200nmであり、アスペクト比が2.5以上である。また、板状の金属酸化物粒子は、直径が40～200nmであり、アスペクト比が2.5以上である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 受光面を有する半導体電極と、当該受光面上に隣接して配置された透明電極とを有する光電極であって、

前記半導体電極は、前記受光面から入射する光を散乱させる棒状及び／又は板状の金属酸化物粒子を含む光散乱層を有しており、

前記棒状の金属酸化物粒子は、直径が40～200nmであり、アスペクト比が2.5以上であり、

前記板状の金属酸化物粒子は、直径が200～1000nmであり、アスペクト比が2.5以上であることを、特徴とする光電極。

【請求項2】 前記半導体電極は、前記光散乱層と前記透明電極との間に配置される前記金属酸化物粒子を実質的に含まない半導体層を更に有していることを特徴とする請求項1に記載の光電極。

【請求項3】 前記半導体電極の全体の厚みに対する前記光散乱層の厚みの割合が10～50%であり、前記光散乱層に含有される前記金属酸化物粒子が半導体粒子であり、

前記光散乱層における前記半導体粒子の含有率が5～50質量%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光電極。

【請求項4】 前記半導体電極の全体の厚みに対する前記光散乱層の厚みの割合が10～50%であり、前記光散乱層に含有される前記金属酸化物粒子が絶縁体粒子であり、

前記光散乱層における前記絶縁体粒子の含有率が5～20質量%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光電極。

【請求項5】 前記光散乱層が複数の層から構成されており、

前記光散乱層に含有される前記金属酸化物粒子が半導体粒子であり、

前記複数の層の中で、前記透明電極に最も近い位置に配置される最内部の層における前記半導体粒子の含有率が10質量%以下であり、かつ、前記透明電極に最も遠い位置に配置される最外部の層における前記半導体粒子の含有率が20～60質量%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光電極。

【請求項6】 前記光散乱層を構成する前記複数の層において、各々の前記半導体粒子の含有率が前記最内部の層から前記最外部の層にかけて増加していることを特徴とする請求項5に記載の光電極。

【請求項7】 前記光散乱層が複数の層から構成されており、

前記光散乱層に含有される前記金属酸化物粒子が絶縁体粒子であり、

前記複数の層の中で、前記透明電極に最も近い位置に配置される最内部の層における前記絶縁体粒子の含有率が

10質量%以下であり、かつ、前記透明電極に最も遠い位置に配置される最外部の層における前記絶縁体粒子の含有率が20～40質量%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光電極。

【請求項8】 前記光散乱層を構成する前記複数の層において、各々の前記絶縁体粒子の含有率が前記最内部の層から前記最外部の層にかけて増加していることを特徴とする請求項7に記載の光電極。

【請求項9】 受光面を有する半導体電極と当該半導体電極の前記受光面上に隣接して配置された透明電極とを有する光電極と、対極とを有しており、前記半導体電極と前記対極とが電解質を介して対向配置された色素増感型太陽電池であって、

前記光電極が請求項1～8の何れかに記載の光電極であることを特徴とする色素増感型太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光電極及びこれを備えた色素増感型太陽電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、地球温暖化やエネルギー問題に対する関心の高まりとともに太陽電池の様々な開発が進められている。その太陽電池の中でも、色素増感型太陽電池は使用する材料が安価であること、比較的シンプルなプロセスで製造できること等からその実用化が期待されている。

【0003】従来の色素増感型太陽電池においては、半導体電極に含有される増感色素の吸収係数が小さいことから、赤外～近赤外の波長領域の光は半導体電極に入射しても当該半導体電極内において十分に吸収されずに透過してしまい、光電変換反応の進行に寄与していなかった。

【0004】そのため、色素増感型太陽電池の実用化に向けて、光電極に備えられる半導体電極における入射光の利用効率（量子効率）を向上させることにより、電池のエネルギー変換効率（発電効率）を向上させるための様々な検討が行われている。なお、色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率 $\eta$ （%）は、下記式（1）で表される。また、下記式（1）中、 $I_0$ は入射光強度 $I_0$  [ $\text{mW cm}^{-2}$ ]、 $V_{oc}$ は開放電圧[V]、 $I_{sc}$ は短絡電流密度 [ $\text{mA cm}^{-2}$ ]、F.F.は曲線因子（Fill Factor）を示す。 $\eta = 100 \times (V_{oc} \times I_{sc} \times \text{F.F.}) / I_0 \dots (1)$

【0005】上記の検討としては、例えば、特開平10-255863号公報には、平均粒径が例えば80nm以下である小さな半導体粒子を構成材料とする半導体電極（光吸収粒子層）の電解質溶液に接する側の面上に、平均粒径が例えば200～500nmである球形の大きな半導体粒子を構成材料とする層（光反射粒子層）を設けて光電極を構成し、当該半導体電極に入射する入射光を散乱させることにより、その利用率を向上させること

を意図した色素増感型太陽電池が提案されている。

【0006】また、特開2000-106222号公報には、半導体電極内に粒径の大きな球形の半導体粒子（平均粒径；10～300nm）と、粒径の小さな球形の半導体粒子（平均粒径；10nm以下）とを混在させて当該半導体電極に入射する入射光を散乱させることにより、その利用率を向上させることを意図した色素増感型太陽電池が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者らは、上記の特開平10-255863号公報の光電極を備えた色素増感型太陽電池及び特開2000-106222号公報に記載の光電極を備えた色素増感型太陽電池のいずれであっても、光電極を構成する半導体電極において十分な入射光の利用率が得られておらず、電池として十分なエネルギー変換効率を得ることができず未だ不十分であるということを見出した。

【0008】すなわち、上記の二つの公報に記載の色素増感型太陽電池は、いずれにおいても大きな半導体結晶粒子による光散乱の結果、大きな半導体粒子がない場合に比べて半導体電極内を通過する光路長は長くなり光の利用率は増加するが、球形の粒子による光散乱を利用しているため、半導体電極を通過してしまう光量と反射してしまう光量を同時に十分に低減することができず、光の利用率を十分に増加することができないという問題があった。また、大きな半導体結晶粒子が多くなると、色素が吸着する半導体表面の総表面積が減って光吸収率が減少してしまい、かえってエネルギー変換効率が低下してしまうという問題もあった。

【0009】本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、優れた入射光利用率を有する光電極及び優れたエネルギー変換効率を有する色素増感型太陽電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、光電極を構成する半導体電極中に、入射光を散乱させるための粒子を混入させる場合であっても、当該粒子の形状を棒状或いは板状の異方的形状とすることによって、半導体電極中での入射光の光閉じ込め効果を大きく向上させることができることを見出し、本発明に到達した。

【0011】すなわち、本発明は、受光面を有する半導体電極と、当該受光面上に隣接して配置された透明電極とを有する光電極であって、半導体電極は、受光面から入射する光を散乱させる棒状及び／又は板状の金属酸化物粒子を含む光散乱層を有しており、棒状の金属酸化物粒子は、直径が40～200nmであり、アスペクト比が2.5以上であり、板状の金属酸化物粒子は、直径が200～1000nmであり、アスペクト比が2.5以上であること、を特徴とする光電極を提供する。

【0012】ここで、本発明において「棒状の金属酸化物粒子のアスペクト比」とは、棒状の金属酸化物粒子の長さ（長径）A1をその直径（短径）B1で除した値（ $A1/B1$ ）を示す。また、「板状の金属酸化物粒子のアスペクト比」とは、板状の金属酸化物粒子の直径（長径）A2をその厚さ（短径）B2で除した値（ $A2/B2$ ）を示す。

【0013】上記の光散乱層に含有されることになる棒状の金属酸化物粒子は、上記の長さ方向と直交する方向から光が入射した場合、透明電極の側の方に向けて散乱される光（以下、後方散乱光という）の入射光に対する割合が球形の粒子の場合と比較して大きくなる。また、板状の金属酸化物粒子も、その面方向と直交する方向から光が入射した場合、入射光に対する後方散乱光の割合が球形の粒子の場合と比較して大きくなる。従って、本発明の光電極は、光散乱層内における光閉じ込め効果が大きく、優れた入射光利用率を得ることができる。

【0014】なお、本発明において、光散乱層には上記の棒状の金属酸化物粒子と板状の金属酸化物粒子とを共に含有させてもよく、何れか一方のみを含有させてもよい。また、本発明において、光散乱層は、上記の金属酸化物粒子以外に主たる構成材料として半導体粒子を含む。光散乱層の半導体粒子の含有量は、光散乱層を含む半導体電極が光電変換の機能を支障なく果すことが可能であれば特に限定されない。

【0015】更に、本発明の光電極を構成する半導体電極は上記の光散乱層を少なくとも有していればよく、光散乱層のみで半導体電極を構成してもよい。

【0016】また、本発明の光電極を構成する半導体電極は、光散乱層と透明電極との間に配置される前述の金属酸化物粒子を実質的に含まない半導体層を更に有しているもよい。この場合、「金属酸化物粒子を実質的に含まない」状態とは、半導体層には金属酸化物粒子が全く含まれていない状態か、或いは金属酸化物粒子を含んでいたとしてもその含有量が前述の光閉じ込め効果の向上を認めることができない程僅かである状態を示す。この半導体層を設ける場合にも、半導体層に隣接して配置される光散乱層内における光閉じ込め効果により、優れた入射光利用率を有する光電極を構成することができる。

【0017】ここで、本発明の光電極において、上述の形状を有する金属酸化物粒子のアスペクト比が2.5未満となると、異方的形状による効果が得られず、従来の球形粒子を混合した場合と同様の問題が生じる。そして、上記と同様の観点から、金属酸化物粒子のアスペクト比は4以上であることが好ましい。

【0018】また、金属酸化物粒子が棒状の金属酸化物粒子である場合、直径が40nm未満であると、棒状粒子による光散乱効果が小さいため、光閉じ込め効果が不十分となるおそれがある。一方、この場合に直径が200

nmを超えると、棒状粒子の数密度が減少するために光散乱層中での均一な光散乱効果が得られないため、光閉込め効果が不十分となるおそれがある。更に電解液の拡散に悪影響を及ぼし、変換効率を低下させるおそれがある。そして、上記と同様の観点から、棒状の金属酸化物粒子の直径は80～120nmであることがより好ましい。

【0019】更に、金属酸化物粒子が板状の金属酸化物粒子である場合、直径が200nm未満であると、板状粒子による光散乱効果が小さいため、光閉込め効果が不十分となるおそれがある。一方、この場合に直径が1000nmを超えると、棒状粒子の数密度が減少するために光散乱層中での均一な光散乱効果が得られないため、光閉込め効果が不十分となるおそれがある。更に電解液の拡散に悪影響を及ぼし、変換効率を低下させるおそれがある。そして、上記と同様の観点から、板状の金属酸化物粒子の直径は250～350nmであることがより好ましい。

【0020】また、本発明において、半導体電極の全体の厚みに対する光散乱層の厚みの割合は10～50%であることが好ましい。この光散乱層の厚みの割合が10%未満であると、光散乱層による光散乱効果が小さいため、光閉込め効果が不十分となるおそれがある。また、光散乱層の厚みの割合が50%を超えると、半導体電極から反射してしまう光量が増大するおそれがある。なお、上記と同様の観点から、半導体電極の全体の厚みに対する光散乱層の厚みの割合は20～40%であることがより好ましい。

【0021】そして、本発明において、光散乱層の厚みの割合が上記の条件を満たし、かつ、光散乱層に含有される金属酸化物粒子が半導体粒子である場合には、光散乱層6に含有される半導体粒子（金属酸化物粒子）の含有率は5～50質量%であることが好ましい。光散乱層6に含有される金属酸化物粒子P3の含有率が5質量%未満であると、光散乱層による光散乱効果が小さいため、光閉込め効果が不十分となるおそれがある。一方、光散乱層6に含有される金属酸化物粒子P3の含有率が50質量%を超えると、色素が吸着する半導体表面の総表面積が減って光吸収率が減少するおそれがある。なお、上記と同様の観点から、光散乱層6に含有される半導体粒子（金属酸化物粒子）の含有率は10～30質量%であることがより好ましい。

【0022】また、本発明において、光散乱層の厚みの割合が前述の条件を満たし、かつ、光散乱層に含有される金属酸化物粒子が絶縁体粒子である場合には、光散乱層に含有される絶縁体粒子（金属酸化物粒子）の含有率は5～20質量%であることが好ましい。光散乱層6に含有される金属酸化物粒子P3の含有率が5質量%未満であると、光散乱層による光散乱効果が小さいため、光閉込め効果が不十分となるおそれがある。一方、光散乱

層6に含有される金属酸化物粒子P3の含有率が20質量%を超えると、光散乱層の電気抵抗が増大し、発電時の電圧降下が大きく、エネルギー変換効率が低下するおそれがある。なお、上記と同様の観点から光散乱層に含有される絶縁体粒子（金属酸化物粒子）の含有率は10～15質量%であることがより好ましい。

【0023】また、本発明において、光散乱層が複数の層から構成されており、光散乱層6に含有される金属酸化物粒子が半導体粒子である場合、光散乱層の複数の層の中で、透明電極に最も近い位置に配置される最内部の層における半導体粒子（金属酸化物粒子）の含有率は10質量%以下であり、かつ、透明電極に最も遠い位置に配置される最外部の層における半導体粒子（金属酸化物粒子）の含有率は20～60質量%であることが好ましい。このように、最外部の層と最内部の層における半導体粒子（金属酸化物粒子）の含有率に差を設けることにより、最外部でより強く後方散乱が生じるため、半導体電極を通過してしまう光量を低減しつつ、反射してしまう光量をより低減することができる。

【0024】ここで、最内部の層における半導体粒子の含有率が10質量%を超えると、半導体電極から反射してしまう光量が増大するおそれがある。また、最外部の層における半導体粒子の含有率が20質量%未満となると、光散乱層による光散乱効果が小さいため、光閉込め効果が不十分となるおそれがある。一方、この含有率が60質量%を超えると、色素が吸着する半導体表面の総表面積が減って光吸収率が減少するおそれがある。なお、上記と同様の観点から、最内部の層における半導体粒子の含有率は30～50質量%であることがより好ましい。

【0025】更に、上記の条件を満たす場合、光散乱層を構成する複数の層において、各々の半導体粒子（金属酸化物粒子）の含有率が最内部の層から最外部の層にかけて増加していることが好ましい。これにより、更に効率よく入射光を半導体電極内に閉じ込めることができ、高い入射光利用率を得ることが可能となる。

【0026】ここで、本発明において、「光散乱層を構成する複数の層において、各々の半導体粒子の含有率が最内部の層から最外部の層にかけて増加している」状態とは、一端に位置する最外部の層の半導体粒子の含有率が他端に位置する最内部の層の半導体粒子の含有率よりも最終的に大きくなっており、複数の層を全体としてみた場合に各層の半導体粒子の含有率が最内部の層から最外部の層にかけて概略的に増加している状態を示す。

【0027】例えば、最内部の層から最外部の層にかけて半導体粒子の含有率が単調に増加している状態であってもよい。また、例えば、最内部の層と最外部の層との間に配置される層のうち、一部の隣り合う層同士の半導体粒子の含有率が同じ値をとる状態であってもよい。更に、最内部の層と最外部の層との間に配置される層のう

ち、一部の隣り合う層同士の半導体粒子の含有率を比較した場合、最内部の層の側に位置する層の含有率が最外部の層の側に位置する層の含有率よりも大きい場合があってもよい。ただし、半導体電極の入射光利用率及び導電性を十分に確保する観点から、最内部の層から最外部の層にかけて半導体粒子の含有率が単調に増加している状態、又は、最内部の層と最外部の層との間に配置される層のうち、一部の隣り合う層同士の半導体粒子の含有率が同じ値をとる状態が好ましい。

【0028】また、上記と同様に、本発明において、光散乱層が複数の層から構成されており、光散乱層に含有される金属酸化物粒子が絶縁体粒子である場合には、複数の層の中で、透明電極に最も近い位置に配置される最内部の層における絶縁体粒子の含有率は10質量%以下であり、かつ、透明電極に最も遠い位置に配置される最外部の層における絶縁体粒子の含有率は20~40質量%であることが好ましい。そして、金属酸化物粒子が半導体である場合と同様にこの場合にも、最内部の層における絶縁体粒子の含有率は5質量%以下であることがより好ましく、最外部の層における絶縁体粒子の含有率は30~50質量%であることがより好ましい。

【0029】更に、この場合、光散乱層を構成する複数の層において、各々の絶縁体粒子の含有率が最内部の層から最外部の層にかけて増加していることが好ましい。

【0030】この場合にも、「光散乱層を構成する複数の層において、各々の絶縁体粒子の含有率が最内部の層から最外部の層にかけて増加している」状態とは、一端に位置する最外部の層の絶縁体粒子の含有率が他端に位置する最内部の層の絶縁体粒子の含有率よりも最終的に大きくなっており、複数の層を全体としてみた場合に各層の絶縁体粒子の含有率が最内部の層から最外部の層にかけて概略的に増加している状態を示す。

【0031】例えば、最内部の層から最外部の層にかけて絶縁体粒子の含有率が単調に増加している状態であってもよい。また、例えば、最内部の層と最外部の層との間に配置される層のうち、一部の隣り合う層同士の絶縁体粒子の含有率が同じ値をとる状態であってもよい。更に、最内部の層と最外部の層との間に配置される層のうち、一部の隣り合う層同士の絶縁体粒子の含有率を比較した場合、最内部の層の側に位置する層の含有率が最外部の層の側に位置する層の含有率よりも大きい場合があってもよい。ただし、半導体電極の入射光利用率及び導電性を十分に確保する観点から、最内部の層から最外部の層にかけて絶縁体粒子の含有率が単調に増加している状態、又は、最内部の層と最外部の層との間に配置される層のうち、一部の隣り合う層同士の絶縁体粒子の含有率が同じ値をとる状態が好ましい。

【0032】また、本発明は、受光面を有する半導体電極と当該半導体電極の受光面上に隣接して配置された透明電極とを有する光電極と、対極とを有しており、半導

体電極と対極とが電解質を介して対向配置された色素増感型太陽電池であって、光電極が前述した本発明の光電極であることを特徴とする色素増感型太陽電池を提供する。このように、前述した本発明の光電極を用いることにより、優れたエネルギー変換効率を有する色素増感型太陽電池を得ることができる。

【0033】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の光電極及び色素増感型太陽電池の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、以下の説明では、同一または相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

【0034】[第一実施形態]図1は、本発明の光電極の第一実施形態を示す模式断面図である。また、図2は、図1に示した領域100の部分の模式拡大断面図である。更に、図3は、図1に示した光電極を備えた色素増感型太陽電池を示す模式断面図である。

【0035】図1に示す光電極10は、主として、受光面F2を有する半導体電極2と、当該半導体電極2の受光面F2上に隣接して配置された透明電極1とから構成されている。また、図3に示す色素増感型太陽電池20は、主として、図1に示した光電極10と、対極CEと、スペーサーSにより光電極10と対極CEとの間に形成される空隙に充填された電解質Eとから構成されている。そして、半導体電極2は、受光面F2と反対側の裏面F22において電解質Eと接触している。

【0036】この色素増感型太陽電池20は、透明電極1を透過して半導体電極2に照射される光L10によって半導体電極2内において電子を発生させる。そして、半導体電極2内において発生した電子は、透明電極1に集められて外部に取り出される。

【0037】透明電極1の構成は特に限定されるものではなく、通常の色素増感型太陽電池に搭載される透明電極を使用できる。例えば、図1及び図3の透明電極1は、ガラス基板等の透明基板4の半導体電極2の側に光を透過させるためのいわゆる透明導電膜3をコートした構成を有する。この透明導電膜3としては、液晶パネル等に用いられる透明電極を用いればよい。例えば、フッ素ドープSnO<sub>2</sub>コートガラス、ITOコートガラス、ZnO:Alコートガラス等が挙げられる。また、メッシュ状、ストライプ状など光が透過できる構造にした金属電極をガラス基板等の基板4上に設けたものでもよい。

【0038】透明基板4としては、液晶パネル等に用いられる透明基板を用いてよい。具体的には透明なガラス基板、ガラス基板表面を適当に荒らすなどして光の反射を防止したもの、すりガラス状の半透明のガラス基板など光を透過するものが透明基板材料として挙げられる。なお、光を透過するものであれば材質はガラスでなくてもよく、透明プラスチック板、透明プラスチック膜、無

機物透明結晶体などでもよい。

【0039】図1及び図2に示すように、半導体電極2は、主として、前述の棒状又は板状の金属酸化物粒子（以下、これら2種類の金属酸化物を総称して「金属酸化物粒子P3」と記述する。）の少なくとも一方を含む光散乱層6と、この光散乱層6と透明電極1との間に配置された半導体層5とから構成されている。そして、前述のように、この色素増感型太陽電池10は光散乱層6を半導体電極2に備えることにより、当該半導体電極2内における入射光利用率の向上が図られている。

【0040】すなわち、図2に示すように、透明電極1の受光面F1から入射し半導体層5を透過する光L10の一部は、光散乱層6に含有される金属酸化物粒子P3により反射されて、散乱光L12となり再び半導体層5に効率よく戻される。この半導体層5及び光散乱層6内における高い光閉込め効果により、半導体電極2において優れた入射光利用率を得ることができる。

【0041】図2に示すように、半導体層5には、金属酸化物粒子P3は実質的に含有されておらず、この半導体層5は、主として半導体粒子P1とこの半導体粒子P1の表面に吸着された増感色素P2とから構成されている。また、光散乱層6は、主として、半導体粒子P1と、金属酸化物粒子P3と、これら半導体粒子P1及び金属酸化物粒子P3の表面に吸着された増感色素P2とから構成されている。

【0042】上記半導体粒子P1は特に限定されるものではなく、酸化物半導体、硫化物半導体等を使用することができる。酸化物半導体としては、例えば、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 等を用いることができる。硫化物半導体としては、例えば、 $\text{CdS}$ 等を用いることができる。また、上記の半導体の他に、 $\text{Si}$ 、 $\text{GaAs}$ 等も用いることができる。

【0043】更に、色素が吸着する半導体表面の総表面積を増大させる観点から、半導体粒子P1の平均粒径は、5～100nmであることが好ましく、20～50nmであることがより好ましい。

【0044】また、半導体電極2の半導体層5及び光散乱層6に含有させる増感色素P2は特に限定されるものではなく、可視光領域および/または赤外光領域に吸収を持つ色素であればよい。この増感色素P2としては、金属錯体や有機色素等を用いることができる。金属錯体としては銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニン等の金属フタロシアニン、クロロフィルまたはその誘導体、ヘミン、ルテニウム、オスミウム、鉄及び亜鉛の錯体（例えばシス-ジシアネート-ビス（2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレート）ルテニウム（II））等が挙げられる。有機色素としては、メタルフリーフタロシアニン、シアニン系色素、メタロシアニ

ン系色素、キサンテン系色素、トリフェニルメタン系色素等を用いることができる。

【0045】更に、半導体電極2の厚みは、5～30μmであることが好ましく、5～15μmであることがより好ましい。半導体電極の厚みが5μm未満となると、色素吸着量が少なくなり光を有効に吸収できなくなる傾向が大きくなる。一方、半導体電極の厚みが30μmを超えると、電気抵抗が大きくなり半導体に注入されたキャリアの損失量が多くなるとともに、イオン拡散抵抗が増大して、光励起されて半導体への電子注入を果たした後の色素に対する $\text{I}^-$ からの電子注入によって生成する $\text{I}_3^-$ の対極への搬出が阻害され、電池の出力特性が低下する傾向が大きくなる。

【0046】また、前述のように光散乱層6の厚みの割合は半導体電極2の全体の厚みに対して10～50%となるように調節されている。また、この場合、光散乱層6の厚みの割合が上記の条件を満たし、かつ、光散乱層6に含有される金属酸化物粒子P3が半導体粒子である場合には、光散乱層6に含有される金属酸化物粒子P3の含有率は5～50質量%に調節される。一方、光散乱層6の厚みの割合が上記の条件を満たし、かつ、光散乱層6に含有される金属酸化物粒子P3が絶縁体粒子である場合には、光散乱層6に含有される金属酸化物粒子P3の含有率は5～20質量%に調節される。

【0047】ここで、上述の半導体層2中には、上記の半導体粒子の他に、平均粒径が100～400nm、好ましくは150～300nmである大きな球形の金属酸化物粒子を増感色素P2を吸着させた状態として含有させてもよい。この場合、球形の金属酸化物粒子は半導体から構成されていてもよく、絶縁体から構成されていてもよい。球形の金属酸化物粒子が半導体粒子の場合、半導体層2中における含有量は5～50質量%が好ましく、20～40質量%がより好ましい。一方、球形の金属酸化物粒子が絶縁体粒子の場合、半導体層2中における含有量は5～20%が好ましく、10～15質量%がより好ましい。

【0048】また、対極CEは、特に限定されるものではなく、例えば、シリコン太陽電池、液晶パネル等に通常用いられている対極と同じものを用いてよい。例えば、前述の透明電極1と同じ構成を有するものであってもよく、透明電極1と同様の透明導電膜3上にPt等の金属薄膜電極を形成し、金属薄膜電極を電解質Eの側に向けて配置させるものであってもよい。また、透明電極1の透明導電膜3に白金を少量付着させたものであってもよく、白金などの金属薄膜、炭素などの導電性膜などであってもよい。

【0049】更に、電解質Eの組成も光励起され半導体への電子注入を果たした後の色素を還元するための酸化還元種を含んでいれば特に限定されないが、 $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ 等の酸化還元種を含むヨウ素系レドックス溶液が好ましく



用いられる。具体的には、 $I^-/I_3^-$ 系の電解質はヨウ素のアンモニウム塩あるいはヨウ化リチウムとヨウ素を混合したものなどを用いることができる。その他、 $Br^-/Br_3^-$ 系、キノン/ヒドロキノン系などのレドックス電解質をアセトニトリル、炭酸プロピレン、エチレンカーボネートなどの電気化学的に不活性な溶媒（およびこれらの混合溶媒）に溶かしたものも使用できる。

【0050】また、スペーサーSの構成材料は特に限定されるものではなく、例えば、シリカビーズ等を用いることができる。

【0051】次に、図1に示した光電極10及び図3に示した色素増感型太陽電池20の製造方法の一例について説明する。

【0052】先ず、透明電極1を製造する場合は、ガラス基板等の基板4上に先に述べたフッ素ドーパント $SnO_2$ 等の透明導電膜3をスプレーコートする等の公知の方法を用いて形成することができる。

【0053】次に、透明電極1の透明導電膜3上に半導体層5を形成する方法としては、例えば、以下の方法がある。すなわち、先ず、酸化チタン等の半導体粒子P1を分散させた半導体層5を形成するための分散液を調製する。この分散液の溶媒は水、有機溶媒、または両者の混合溶媒など半導体粒子P1を分散できるものなら特に限定されない。また、分散液中には必要に応じて界面活性剤、粘度調節剤を加えてもよい。次に、分散液を透明電極1の透明導電膜3上に塗布し、次いで乾燥する。このときの塗布方法としてはバーコーター法、印刷法などを用いることができる。そして、乾燥した後、空气中、不活性ガス或いは窒素中で加熱、焼成して半導体電極2の半導体層5（多孔質半導体膜）を形成する。このときの焼成温度は300～800℃が好ましい。焼成温度が300℃未満であると半導体粒子P1間の固着、基板への付着力が弱くなり十分な強度がでなくなる。焼成温度が800℃を超えると半導体粒子P1間の固着が進み、半導体電極2（多孔質半導体膜）の表面積が小さくなる。

【0054】次に、半導体層5上に光散乱層6を形成する場合には、例えば、上記の半導体5を形成するための分散液に、金属酸化物粒子P3を更に添加させた組成を有する分散液を調製する以外は、上述した半導体層5を形成する方法と同様にして光散乱層6を形成することができる。

【0055】次に、半導体電極2（半導体蒸着膜）中に浸着法等の公知の方法により増感色素P2を含有させる。増感色素P2は、少なくとも、半導体電極2の裏面F22に付着（化学吸着、物理吸着または堆積など）させればよい。この付着方法は、例えば色素を含む溶液中に半導体電極2の裏面F22を浸漬するなどの方法を用いることができる。この際、溶液を加熱し還流させるなどして増感色素の吸着、堆積を促進することができる。

なお、このとき、色素の他に必要に応じて、銀等の金属やアルミナ等の金属酸化物を半導体電極2（半導体蒸着膜）中に含有させてもよい。

【0056】なお、半導体電極2内に含まれる光電変換反応を阻害する不純物を除去する表面酸化処理を、半導体層5の形成時、或いは半導体層5上に光散乱層6を形成した時などに公知の方法により適宜施してもよい。また、透明電極1の透明導電膜3上に半導体電極2を形成する他の方法としては、以下の方法がある。すなわち、透明電極1の透明導電膜3上に $TiO_2$ 等の半導体を膜状に蒸着させる方法を用いてもよい。透明導電膜3上に半導体を膜状に蒸着させる方法としては公知の方法を用いることができる。例えば、電子ビーム蒸着、抵抗加熱蒸着、スパッタ蒸着、クラスティオンビーム蒸着等の物理蒸着法を用いてもよく、酸素等の反応性ガス中で金属等を蒸発させ、反応生成物を透明導電膜3上に堆積させる反応蒸着法を用いてもよい。更に、反応ガスの流れを制御する等してCVD等の化学蒸着法を用いることもできる。

【0057】このようにして光電極10を作製した後、公知の方法により対極CEを作製し、これと光電極10と、スペーサーSを図1に示すように組み上げて、内部に電解質Eを充填し、色素増感型太陽電池20を完成させる。

【0058】〔第二実施形態〕以下、図4を参照しながら本発明の光電極の第二実施形態について説明する。なお、上述した第一実施形態に関して説明した要素と同一の要素については同一の符号を付し、重複する説明は省略する。図4は、本発明の光電極の第二実施形態を示す模式断面図である。

【0059】図4に示す光電極11は、光散乱層6が、透明電極1に最も近い位置に配置される最内部の層61と、透明電極に最も遠い位置に配置される最外部の層62とからなる2層の構成を有していること以外は、図1に示す光電極10と同様の構成を有している。

【0060】ここで、先に述べたように、この光電極11光散乱層6は複数の層から構成されているので、光散乱層6に含有される金属酸化物粒子が半導体粒子である場合には、最内部の層61における半導体粒子の含有率は10質量%以下となるように調節されており、最外部の層62における半導体粒子の含有率は20～60質量%となるように調節されている。また、一方、光散乱層6に含有される金属酸化物粒子が絶縁体粒子である場合には、最内部の層61における絶縁体粒子の含有率は10質量%以下となるように調節されており、かつ、最外部の層62における絶縁体粒子の含有率は20～40質量%となるように調節されている。

【0061】そして、この光電極11を備えた色素増感型太陽電池（図示せず）は、当該光電極11以外は図1に示した色素増感型太陽電池10と同様の構成を有す

る。

【0062】[第三実施形態]以下、図5を参照しながら本発明の光電極の第三実施形態について説明する。なお、上述した第一実施形態に関して説明した要素と同一の要素については同一の符号を付し、重複する説明は省略する。図5は、本発明の光電極の第三実施形態を示す模式断面図である。

【0063】図5に示す光電極12は、光散乱層6が、透明電極1に最も近い位置に配置される最内部の層61と、透明電極に最も遠い位置に配置される最外部の層62とからなる2層の構成を有しており、半導体電極2がこの光散乱層6のみから構成されていること以外は、図1に示す光電極10と同様の構成を有している。

【0064】光散乱層6自体も先に述べた構成材料から形成されているので、光電変換機能を有している。そのため、光電極10及び光電極11における半導体層5を有しない構成であっても、十分な入射光利用率を有する半導体電極2を構成することができる。そして、この光電極12を備えた色素増感型太陽電池（図示せず）は、当該光電極12以外は図1に示した色素増感型太陽電池10と同様の構成を有する。

【0065】以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

【0066】例えば、上記の実施形態においては、二層の構造を有する光散乱層を備えた光電極及びこれを備える色素増感型太陽電池について説明したが、本発明の光電極及び色素増感型太陽電池はこれに限定されるものではない。例えば、本発明の光電極は、図6に示す光電極13のように、1層の光散乱層6から構成された半導体電極2を備える構成を有していてもよい。

【0067】また、本発明の光電極は、例えば、図7に示す光電極13の光散乱層6のように、三層以上の光散乱層6から構成された半導体電極2を備える構成を有していてもよい。そして、この場合、光散乱層6に含有される金属酸化物粒子が半導体粒子であっても絶縁体粒子であっても、好ましくは、光散乱層を構成する各々の半導体粒子の含有率は、最内部の層から最外部の層にかけて増加するように調節されている。すなわち、例えば、図7に示す光電極13の光散乱層6は、最内部の層61と最外部の層62と、最内部の層61と最外部の層62との間に配置される内部層63とから構成されているが、内部層63の含有される金属酸化物粒子の含有率は、好ましくは、最内部の層61よりもそれよりも大きく、かつ、最外部の層62のそれよりも低くなるように調節されている。

【0068】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明の光電極及び色素増感型太陽電池について更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるもので

はない。

【0069】[ペーストの調製] 先ず、光電極を構成する半導体電極の半導体層又は光散乱層形成するためのペーストを以下の手順で調製した。

【0070】(ペースト1) 球形の $\text{TiO}_2$ 粒子（アナターゼ、平均粒径；25nm、以下、球形 $\text{TiO}_2$ 粒子1という）とを硝酸溶液に入れて攪拌することによりチタニアスラリーを調製した。次に、チタニアスラリーに増粘剤としてセルロース系バインダーを加え、混練してペーストを調製した。

【0071】(ペースト2) 球形 $\text{TiO}_2$ 粒子1と、球形の $\text{TiO}_2$ 粒子（アナターゼ、平均粒径；200nm、以下、球形 $\text{TiO}_2$ 粒子2という）とを硝酸溶液に入れて攪拌することによりチタニアスラリーを調製した。次に、チタニアスラリーに増粘剤としてセルロース系バインダーを加え、混練してペースト（ $\text{TiO}_2$ 粒子1の質量： $\text{TiO}_2$ 粒子2の質量＝30：70）を調製した。

【0072】(ペースト3) ペースト1に、棒状の $\text{TiO}_2$ 粒子（アナターゼ、直径；100nm、アスペクト比；5、以下、棒状 $\text{TiO}_2$ 粒子1という）を混合し、棒状 $\text{TiO}_2$ 粒子1の質量：ペースト1の質量＝10：90のペーストを調製した。

【0073】(ペースト4) ペースト1に、棒状 $\text{TiO}_2$ 粒子1を混合し、棒状 $\text{TiO}_2$ 粒子1の質量：ペースト1の質量＝30：70のペーストを調製した。

【0074】(ペースト5) ペースト1に、棒状 $\text{TiO}_2$ 粒子1を混合し、棒状 $\text{TiO}_2$ 粒子1の質量：ペースト1の質量＝50：50のペーストを調製した。

【0075】(ペースト6) ペースト1に、板状のマイカ粒子（直径；100nm、アスペクト比；6、以下、板状マイカ粒子1という）を混合し、板状マイカ粒子1の質量：ペースト1の質量＝20：80のペーストを調製した。

【0076】(ペースト7) ペースト1に、棒状の $\text{TiO}_2$ 粒子（アナターゼ、直径；30nm、アスペクト比；6.3、以下、棒状 $\text{TiO}_2$ 粒子2という）を混合し、棒状 $\text{TiO}_2$ 粒子2の質量：ペースト1の質量＝30：70のペーストを調製した。

【0077】(ペースト8) ペースト1に、棒状の $\text{TiO}_2$ 粒子（アナターゼ、直径；50nm、アスペクト比；6.1、以下、棒状 $\text{TiO}_2$ 粒子3という）を混合し、棒状 $\text{TiO}_2$ 粒子3の質量：ペースト1の質量＝30：70のペーストを調製した。

【0078】(ペースト9) ペースト1に、棒状の $\text{TiO}_2$ 粒子（アナターゼ、直径；75nm、アスペクト比；5.8、以下、棒状 $\text{TiO}_2$ 粒子4という）を混合し、棒状 $\text{TiO}_2$ 粒子4の質量：ペースト1の質量＝30：70のペーストを調製した。

【0079】(ペースト10) ペースト1に、棒状の $\text{TiO}_2$



iO<sub>2</sub>粒子（アナターゼ、直径；130nm、アスペクト比；5.2、以下、棒状TiO<sub>2</sub>粒子5という）を混合し、棒状TiO<sub>2</sub>粒子5の質量：ペースト1の質量＝30：70のペーストを調製した。

【0080】（ペースト11）ペースト1に、棒状のTiO<sub>2</sub>粒子（アナターゼ、直径；180nm、アスペクト比；5.以下、棒状TiO<sub>2</sub>粒子6という）を混合し、棒状TiO<sub>2</sub>粒子6の質量：ペースト1の質量＝30：70のペーストを調製した。

【0081】（ペースト12）ペースト1に、棒状のTiO<sub>2</sub>粒子（アナターゼ、直径；240nm、アスペクト比；5.以下、棒状TiO<sub>2</sub>粒子7という）を混合し、棒状TiO<sub>2</sub>粒子7の質量：ペースト1の質量＝30：70のペーストを調製した。

【0082】（ペースト13）ペースト1に、棒状のTiO<sub>2</sub>粒子（アナターゼ、直径；110nm、アスペクト比；4.1、以下、棒状TiO<sub>2</sub>粒子8という）を混合し、棒状TiO<sub>2</sub>粒子8の質量：ペースト1の質量＝30：70のペーストを調製した。

【0083】（ペースト14）ペースト1に、棒状のTiO<sub>2</sub>粒子（アナターゼ、直径；105nm、アスペクト比；3.4、以下、棒状TiO<sub>2</sub>粒子9という）を混合し、棒状TiO<sub>2</sub>粒子9の質量：ペースト1の質量＝30：70のペーストを調製した。

【0084】（ペースト15）ペースト1に、棒状のTiO<sub>2</sub>粒子（アナターゼ、直径；115nm、アスペクト比；2.7、以下、棒状TiO<sub>2</sub>粒子10という）を混合し、棒状TiO<sub>2</sub>粒子10の質量：ペースト1の質量＝30：70のペーストを調製した。

【0085】（ペースト16）ペースト1に、棒状のTiO<sub>2</sub>粒子（アナターゼ、直径；120nm、アスペクト比；2.2、以下、棒状TiO<sub>2</sub>粒子11という）を混合し、棒状TiO<sub>2</sub>粒子11の質量：ペースト1の質量＝30：70のペーストを調製した。

【0086】（ペースト17）ペースト1に、板状のマイカ粒子（直径；180nm、アスペクト比；6.2、以下、板状マイカ粒子2という）を混合し、板状マイカ粒子2の質量：ペースト1の質量＝20：80のペーストを調製した。

【0087】（ペースト18）ペースト1に、板状のマイカ粒子（直径；220nm、アスペクト比；6.1、以下、板状マイカ粒子3という）を混合し、板状マイカ粒子3の質量：ペースト1の質量＝20：80のペーストを調製した。

【0088】（ペースト19）ペースト1に、板状のマイカ粒子（直径；270nm、アスペクト比；6.以下、板状マイカ粒子4という）を混合し、板状マイカ粒子4の質量：ペースト1の質量＝20：80のペーストを調製した。

【0089】（ペースト20）ペースト1に、板状のマ

イカ粒子（直径；500nm、アスペクト比；5.9、以下、板状マイカ粒子5という）を混合し、板状マイカ粒子5の質量：ペースト1の質量＝20：80のペーストを調製した。

【0090】（ペースト21）ペースト1に、板状のマイカ粒子（直径；670nm、アスペクト比；5.8、以下、板状マイカ粒子6という）を混合し、板状マイカ粒子6の質量：ペースト1の質量＝20：80のペーストを調製した。

【0091】（ペースト22）ペースト1に、板状のマイカ粒子（直径；880nm、アスペクト比；5.7、以下、板状マイカ粒子7という）を混合し、板状マイカ粒子7の質量：ペースト1の質量＝20：80のペーストを調製した。

【0092】（ペースト23）ペースト1に、板状のマイカ粒子（直径；1080nm、アスペクト比；5.5、以下、板状マイカ粒子8という）を混合し、板状マイカ粒子8の質量：ペースト1の質量＝20：80のペーストを調製した。

【0093】（ペースト24）ペースト1に、板状のマイカ粒子（直径；330nm、アスペクト比；5.1、以下、板状マイカ粒子9という）を混合し、板状マイカ粒子9の質量：ペースト1の質量＝20：80のペーストを調製した。

【0094】（ペースト25）ペースト1に、板状のマイカ粒子（直径；320nm、アスペクト比；4.2、以下、板状マイカ粒子10という）を混合し、板状マイカ粒子10の質量：ペースト1の質量＝20：80のペーストを調製した。

【0095】（ペースト26）ペースト1に、板状のマイカ粒子（直径；320nm、アスペクト比；3.5、以下、板状マイカ粒子11という）を混合し、板状マイカ粒子11の質量：ペースト1の質量＝20：80のペーストを調製した。

【0096】（ペースト27）ペースト1に、板状のマイカ粒子（直径；310nm、アスペクト比；2.7、以下、板状マイカ粒子12という）を混合し、板状マイカ粒子12の質量：ペースト1の質量＝20：80のペーストを調製した。

【0097】（ペースト28）ペースト1に、板状のマイカ粒子（直径；300nm、アスペクト比；2.2、以下、板状マイカ粒子13という）を混合し、板状マイカ粒子13の質量：ペースト1の質量＝20：80のペーストを調製した。

【0098】（実施例1）以下に示す手順により、図5に示した光電極12と同様の構成を有する光電極を作製し、更に、光電極を用いて、当該光電極以外は色素増感型太陽電池20と同様の構成を有する10×10mmのスケールの色素増感型太陽電池を作製した。

【0099】ガラス基板上にフッ素ドーパされたSnO

$\text{SnO}_2$ 導電膜(膜厚; 500 nm)を形成した透明電極を準備した。そして、この $\text{SnO}_2$ 導電膜上に、上述のペースト2をスクリーン印刷し、次いで乾燥させた。その後、空气中、450°Cの条件のもとで焼成した。更に、ペースト4を用いてこのスクリーン印刷と焼成とを繰り返すことにより、 $\text{SnO}_2$ 導電膜上に図5に示す半導体電極2と同様の構成の半導体電極(受光面の面積; 10 mm×10 mm、層厚; 10  $\mu\text{m}$ 、半導体層の層厚; 6  $\mu\text{m}$ 、光散乱層の層厚; 4  $\mu\text{m}$ 、光散乱層に含有される棒状 $\text{TiO}_2$ 粒子1の含有率; 30質量%)を形成し、増感色素を含有していない光電極を作製した。

【0100】次に、半導体電極に色素を以下のようにして吸着させた。まず、マグネシウムエトキシドで脱水した無水エタノールを溶媒として、これにルテニウム錯体[*cis*-Di(thiocyanato)-N,N'-bis(2,2'-bipyridyl)-4,4'-dicarboxylic acid)-ruthenium(II)]を、その濃度が $3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ となるように溶解し、ルテニウム錯体溶液を調製した。次に、この溶液に半導体電極を浸漬し、これにより、半導体電極に色素となるルテニウム錯体が約 $1.5 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ 吸着し、光電極10を完成させた。

【0101】次に、対極として上記の光電極と同様の形状と大きさを有する白金電極(Pt薄膜の厚さ; 100 nm)、電解質Eとして、ヨウ素及びヨウ化リチウムを含むヨウ素系レドックス溶液を調製した。更に、半導体電極の大きさに合わせた形状を有するデュボン社製のスペーサーS(商品名:「サーリン」)を準備し、図3に示すように、光電極10と対極CEとスペーサーSを介して対向させ、内部に上記の電解質を充填して色素増感型太陽電池を完成させた。

【0102】(実施例2)半導体電極の製造を以下のようにして行ったこと以外は、実施例1と同様の手順により図1に示した光電極10及び図3に示した色素増感型太陽電池20と同様の構成を有する光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。

【0103】ペースト2を半導体層形成用ペーストとして使用した。そして、 $\text{SnO}_2$ 導電膜上に、ペースト2をスクリーン印刷し、次いで乾燥させた。その後、空气中、450°Cの条件のもとで焼成し、半導体層を形成した。

【0104】ペースト3を光散乱層の最内部の層形成用ペーストとして使用した。また、ペースト5を光散乱層の最外部の層形成用ペーストとして使用した。そして、実施例1と同様にして半導体層上に光散乱層を形成した。

【0105】そして、 $\text{SnO}_2$ 導電膜上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の半導体電極(受光面の面積; 10 mm×10 mm、層厚; 10  $\mu\text{m}$ 、半導体層の層厚; 3  $\mu\text{m}$ 、最内部の層の層厚; 4  $\mu\text{m}$ 、最内部の層に含有される棒状 $\text{TiO}_2$ 粒子1の含有率; 10質量%、

最外部の層の層厚; 3  $\mu\text{m}$ 、最内部の層に含有される棒状 $\text{TiO}_2$ 粒子1の含有率; 50質量%)を形成し、増感色素を含有していない光電極を作製した。実施例1と同様に、光電極と対極CEとスペーサーSを介して対向させ、内部に上記の電解質を充填して色素増感型太陽電池を完成させた。

【0106】(実施例3)半導体電極の製造に際して、ペースト1を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト4を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、実施例1と同様の手順により図5に示した光電極10及び図3に示した色素増感型太陽電池20と同様の構成を有する光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、半導体電極は、受光面の面積; 10 mm×10 mm、層厚; 10  $\mu\text{m}$ 、半導体層の層厚; 5  $\mu\text{m}$ 、光散乱層の層厚; 5  $\mu\text{m}$ 、光散乱層に含有される棒状 $\text{TiO}_2$ 粒子1の含有率; 30質量%であった。

【0107】(実施例4)半導体電極の製造に際して、ペースト2を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト6を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、実施例1と同様の手順により図5に示した光電極10及び図3に示した色素増感型太陽電池20と同様の構成を有する光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、半導体電極は、受光面の面積; 10 mm×10 mm、層厚; 10  $\mu\text{m}$ 、半導体層の層厚; 6.5  $\mu\text{m}$ 、光散乱層の層厚; 3.5  $\mu\text{m}$ 、光散乱層に含有される板状マイカ粒子1の含有率; 20質量%であった。

【0108】(実施例5)半導体電極の製造に際して、ペースト2を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト8を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される棒状 $\text{TiO}_2$ 粒子3の含有率; 30質量%であった。

【0109】(実施例6)半導体電極の製造に際して、ペースト2を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト9を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される棒状 $\text{TiO}_2$ 粒子4の含有率; 30質量%であった。

【0110】(実施例7)半導体電極の製造に際して、ペースト2を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト10を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される棒状 $\text{TiO}_2$ 粒子5の含有率; 30質量%であった。

【0111】(実施例8)半導体電極の製造に際して、ペースト2を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト11を光散乱層形成用ペーストとして使用したこ

と以外は、実施例 1 と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される棒状  $\text{TiO}_2$  粒子 6 の含有率；30 質量 % であった。

【0112】（実施例9）半導体電極の製造に際して、ペースト2を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト13を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される棒状TiO<sub>2</sub>粒子8の含有率；30質量％であった。

【0113】（実施例10）半導体電極の製造に際して、ペースト2を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト14を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される棒状 $\text{TiO}_2$ 粒子9の含有率、30質量%であった。

【０１１４】（実施例１１）半導体電極の製造に際して、ペースト２を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト１５を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、実施例１と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される棒状 $\text{TiO}_2$ 粒子１０の含有率；３０質量％であった。

【0115】（実施例12）半導体電極の製造に際して、ペースト2を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト18を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される板状マイカ粒子3の含有率；20質量％であった。

【0116】（実施例13）半導体電極の製造に際して、ペースト2を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト19を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される板状マイカ粒子4の含有率；20質量％であった。

【0117】（実施例14）半導体電極の製造に際して、ペースト2を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト20を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される板状マイカ粒子5の含有率；20質量％であった。

【０１１８】（実施例１５）半導体電極の製造に際して、ペースト２を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト２１を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、実施例１と同様の手順により光電極及

び色素増感型太陽電池を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される板状マイカ粒子6の含有率；20質量％であった。

【0119】（実施例16）半導体電極の製造に際して、ペースト2を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト22を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される板状マイカ粒子7の含有率；20質量%であった。

【0120】（実施例17）半導体電極の製造に際して、ペースト2を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト24を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される板状マイカ粒子9の含有率；20質量％であった。

【0121】（実施例18）半導体電極の製造に際して、ペースト2を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト25を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される板状マイカ粒子10の含有率；20質量％であった。

【0122】（実施例19）半導体電極の製造に際して、ペースト2を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト26を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される板状マイカ粒子11の含有率；20質量％であった。

【0123】（実施例20）半導体電極の製造に際して、ペースト2を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト27を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される板状マイカ粒子12の含有率；20質量％であった。

【0124】（比較例１）半導体電極の製造に際して、ペースト２のみを用いて半導体層のみからなる半導体電極（受光面の面積； $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 、層厚； $10\mu\text{m}$ 、）を作製したこと以外は、実施例１と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。

【0125】（比較例2）半導体電極の製造に際して、ペースト2を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト7を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される棒状TiO<sub>2</sub>粒子2の含有率；30質量%であった。

【0126】(比較例3)半導体電極の製造に際して、ペースト2を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト12を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される棒状 $\text{TiO}_2$ 粒子7の含有率；30質量％であった。

【0127】(比較例4)半導体電極の製造に際して、ペースト2を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト16を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される棒状 $\text{TiO}_2$ 粒子11の含有率；30質量％であった。

【0128】(比較例5)半導体電極の製造に際して、ペースト2を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト17を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される板状マイカ粒子2の含有率；20質量％であった。

【0129】(比較例6)半導体電極の製造に際して、ペースト2を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト23を光散乱層形成用ペーストとして使用したこ

と以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される板状マイカ粒子8の含有率；20質量％であった。

【0130】(比較例7)半導体電極の製造に際して、ペースト2を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト28を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される板状マイカ粒子13の含有率；20質量％であった。

【0131】[電池特性試験]電池特性試験を行ない、実施例1～実施例20、比較例1～比較例7の色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率 $\eta$ を測定した。電池特性試験は、ソーラーシミュレータ(WACOM製、WX S-85H)を用い、AM1.5フィルターを通したキセノンランプから $1000\text{W}/\text{m}^2$ の疑似太陽光を照射することにより行った。I-Vテスターを用いて電流-電圧特性を測定し、開放電圧( $V_{oc}/\text{V}$ )、短絡電流( $I_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )、曲線因子(F.F.)及びエネルギー変換効率( $\eta/\%$ )を求めた。その結果を表1に示す。

【0132】

【表1】

	電池特性			
	$V_{oc}$ /V	$I_{sc}$ / $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	F.F.	$\eta$ /%
実施例1	0.70	14.8	0.7046	7.3
実施例2	0.71	15.1	0.6996	7.6
実施例3	0.69	14.4	0.7045	7.0
実施例4	0.71	14.5	0.6994	7.2
実施例5	0.69	13.1	0.7023	6.8
実施例6	0.70	14.1	0.6991	6.9
実施例7	0.70	14.4	0.7044	7.1
実施例8	0.69	13.3	0.6974	6.4
実施例9	0.70	14.7	0.6997	7.2
実施例10	0.69	14.3	0.6993	6.9
実施例11	0.69	12.8	0.7020	6.2
実施例12	0.69	12.4	0.7013	6.0
実施例13	0.70	13.6	0.7038	6.7
実施例14	0.71	14.5	0.6993	7.2
実施例15	0.71	13.9	0.6992	6.9
実施例16	0.70	12.6	0.7029	6.2
実施例17	0.71	14.5	0.6994	7.2
実施例18	0.71	14.1	0.6992	7.0
実施例19	0.70	13.6	0.7038	6.7
実施例20	0.69	12.2	0.7009	5.9
比較例1	0.68	11.5	0.6905	5.4
比較例2	0.68	11.4	0.6966	5.4
比較例3	0.69	11.4	0.6992	5.5
比較例4	0.68	11.5	0.7033	5.5
比較例5	0.70	10.6	0.7008	5.2
比較例6	0.70	11.2	0.7015	5.5
比較例7	0.69	11.2	0.6988	5.4

【0133】表1に示した結果から明らかなように、実施例1～実施例20の色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率 $\eta$ は、それぞれに対応する比較例1～比較例7の色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率 $\eta$ よりも高

い値を示した。

【0134】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、光電極を構成する半導体電極内において高い光閉じ込め

効果を得ることが可能となるので、優れた入射光利用率を有する光電極を構成することができる。また、この光電極を用いることにより、優れたエネルギー変換効率を有する色素増感型太陽電池を構成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光電極の第一実施形態を示す模式断面図である。

【図2】図1に示した領域100の部分の模式拡大断面図である。

【図3】図1に示した光電極を備えた色素増感型太陽電池を示す模式断面図である。

【図4】本発明の光電極の第二実施形態を示す模式断面図である。

【図5】本発明の光電極の第三実施形態を示す模式断面図である。

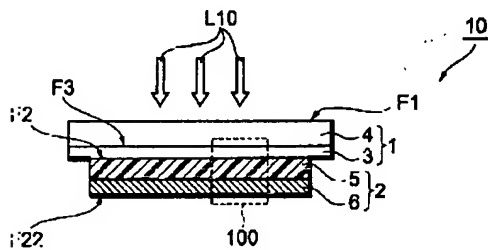
【図6】図1に示した光電極の他の実施形態を示す模式断面図である。

【図7】図1に示した光電極の更に他の実施形態を示す模式断面図である。

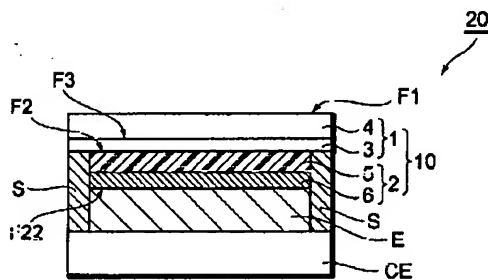
【符号の説明】

1…透明電極、2…半導体電極、3…透明導電膜、4…基板、5…半導体層、6…光散乱層、10, 11, 12, 13, 14…光電極、20…色素増感型太陽電池、61…光散乱層6を構成する最内部の層、62…光散乱層6を構成する最外部の層、63…光散乱層6を構成する層、100…光電極10の部分領域、CE…対極、E…電解質、F1, F2, F3, …受光面、F22…半導体電極2の裏面、L10…入射光、L12…散乱光、P1…半導体粒子、P2…増感色素、P3…棒状又は板状の金属酸化物粒子、S…スペーサー。

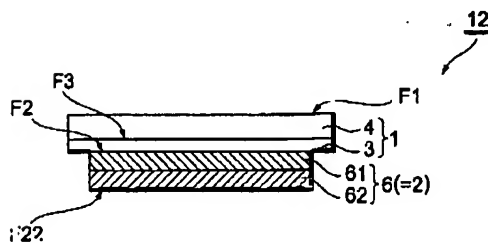
【図1】



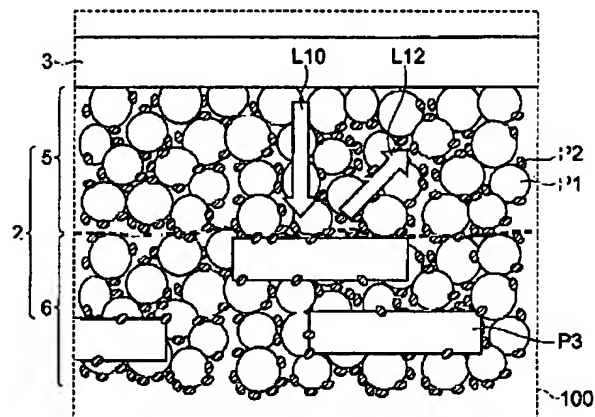
【図3】



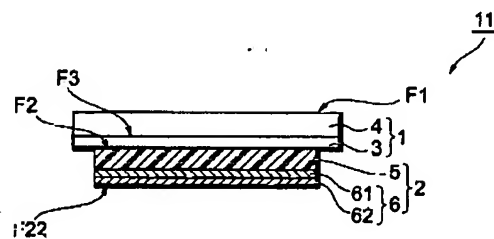
【図5】



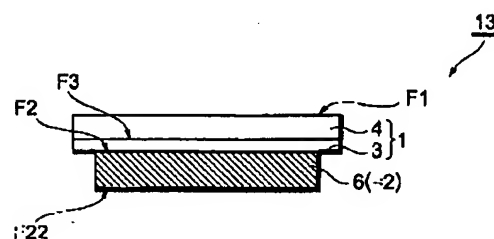
【図2】



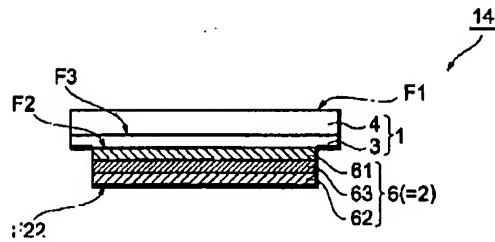
【図4】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 樋口 和夫  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内  
(72)発明者 稲葉 忠司  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内  
(72)発明者 東 博純  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内  
(72)発明者 元廣 友美  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 佐野 利行  
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシ  
ン精機株式会社内  
(72)発明者 中島 淳二  
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシ  
ン精機株式会社内  
(72)発明者 豊田 竜生  
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシ  
ン精機株式会社内  
Fターム(参考) 5F051 AA14  
5H032 AA06 AS16 EE02 EE16 HH01  
HH04 HH05